

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-12739

(P2003-12739A)

(43)公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 F 279/04
8/48
36/06

識別記号

F I
C 0 8 F 279/04
8/48
36/06

テ-マコ-ト(参考)
4 J 0 2 6
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-196244(P2001-196244)

(22)出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71)出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 村上 真人
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 鈴木 通典
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 浅野 之彦
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリスチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 特定の構造を有するポリブタジエンをゴム状重合体として用いることにより、ガラス転移点が十分低く、グラフト率が高いグラフトゴムを与える新規なポリスチレン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなり、当該ゴム状重合体が下記の特性を有する原料ポリブタジエンを遷移金属触媒で変性させて得られた変性ポリブタジエンであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

原料ポリブタジエンの特性： (1) ブタジエンモノマーユニットのうち、1,2-構造ユニットの含有率が4～30モル%、シス-1,4-構造ユニットの含有率が65～95モル%、及びトランス-1,4-構造ユニットの含有率が5モル%以下。 (2) トルエン溶液粘度($T_{c p}$)と100°Cにおけるムーニー粘度($M L_{1+4}$)の比($T_{c p}/ML_{1+4}$)が2.5以上。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スチレン系单量体、不饱和ニトリル系单量体及びゴム状重合体からなり、当該ゴム状重合体が下記の特性を有する原料ポリブタジエンを遷移金属触媒で変性させて得られた変性ポリブタジエンであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物。

原料ポリブタジエンの特性：

(1) ブタジエンモノマーエニットのうち、1,2-構造ユニットの含有率が4~30モル%、シス-1,4-構造ユニットの含有率が65~95モル%、及びトランス-1,4-構造ユニットの含有率が5モル%以下。

(2) トルエン溶液粘度 (T_{CP}) と 100°C における
ムーニー粘度 (ML_{1+4}) の比 (T_{CP}/ML_{1+4}) が
2.5 以上

【請求項2】該原料ポリブタジエンが、遷移金属化合物のメタロセン型錯体からなる触媒を用いて製造され、25°Cで測定した5%トルエン溶液粘度(TcP)と100°Cにおけるムーニー粘度(ML₁₊₄)の比(TcP/ML₁₊₄)が2.5以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】該原料ポリブタジエンを変性する該遷移金属触媒が(1)コバルト化合物(2)有機アルミニウム(3)水からなることを特徴とする請求項1～2に記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】該変性ポリブタジエンが、25°Cで測定した5%トルエン溶液粘度(T_{CP})と100°Cにおけるムーニー粘度(ML_{1+4})の比(T_{CP}/ML_{1+4})が3以下であることを特徴とする請求項1～3記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】該変性ポリブタジエンが、コールドフロー速度(CF)が20(mg/min)未満であることを特徴とする請求項1～4記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、グラフト率が高く、耐衝撃性が改良された新規なゴム強化ポリスチレン系樹脂組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（A B Sポリマー）は、ゴム状重合体に、スチレン及びアクリロニトリル単量体がグラフト共重合されており、耐衝撃強度が高く、曲げ弾性率が高く、熱たわみ温度が高く、寸法精度が良好で、成形加工性等に優れていることから、各種の成形材料に広く用いられている。ゴム状重合体としては、ポリブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム、イソブレンゴム、アクリルゴムなどを用いることができるが、ガラス転移点が低いハイシスボリブタジ

エンは、ステレン及びアクリロニトリル単量体のグラフト率が低く、ABS用ゴム状重合体としてグラフト率が高くなるようなゴム状重合体が望まれていた。

【0003】ABS用のポリブタジエンに関しては、発明者らが、1,4-シス基が高含量、且つビニル基を比較的高含量で含んだ新規なポリブタジエンを提供できることを特開平10-273509号公報で開示した。

【0004】このポリブタジエンは、ムーニー粘度とトルエン溶液粘度の比が大きすぎたため、コールドフロー値が大きく、保存の際、輸送の際荷崩れが起きやすかつた。

【0005】コールドフロー値が小さく、且つグラフト率が高く、耐衝撃性が改良されたA B S樹脂用に適したポリブタジエンが待ち望まれていた。

【0006】

【発明の解決しようとする課題】本発明は、特定の構造を有するポリブタジエンをゴム状重合体として用いることにより、ガラス転移点が十分低く、グラフト率が高いグラフトゴムを与える新規なボリスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題解決のための手段】本発明は、スチレン系単量体、不飽和ニトリル系単量体及びゴム状重合体からなり、当該ゴム状重合体が下記の特性を有する原料ポリブタジエンを遷移金属触媒で変性させて得られた変性ポリブタジエンであることを特徴とするポリスチレン系樹脂組成物に関する。

原料ポリブタジエンの特性：

(1) ブタジエンモノマーエニットのうち、1,2-構造ユニットの含有率が4～30モル%、シス-1,4-構造ユニットの含有率が65～95モル%、及びトランスクロス-1,4-構造ユニットの含有率が5モル%以下。

(2) トルエン溶液粘度 ($T_{c,p}$) と 100°C における
ムーニー粘度 (ML_{1+4}) の比 ($T_{c,p}/ML_{1+4}$) が
2.5 以上

【0008】また、本発明は、該原料ポリブタジエンが、遷移金属化合物のメタロセン型錯体からなる触媒を用いて製造され、25°Cで測定した5%トルエン溶液粘度(T_{cp})と100°Cにおけるムーニー粘度(ML_{1+4})の比(T_{cp}/ML_{1+4})が2.5以上であることを特徴とする上記のポリスチレン系樹脂組成物に関する。

【0009】また、本発明は、該原料ポリブタジエンを変性する該遷移金属触媒が（1）コバルト化合物（2）有機アルミニウム（3）水からなることを特徴とする上記のポリスチレン系樹脂組成物に関する。

【0010】また、本発明は、該変性ポリブタジエンが、25°Cで測定した5%トルエン溶液粘度(T_{CP})と100°Cにおけるムーニー粘度(ML_{1+4})の比(T_{CP}/ML_{1+4})が3以下であることを特徴とす

る上記のポリスチレン系樹脂組成物に関する。

【0011】また、本発明は、該変性ポリブタジエンが、コールドフロー速度(CF)が20(mg/ml·n)未満であることを特徴とする上記のポリスチレン系樹脂組成物に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる原料ポリブタジエンの1,2-構造含有率、シス-1,4-構造含有率、トランス-1,4-構造含有率、(1,2-構造)/(1,4-構造)ダイアード連鎖の含有率は¹³C-NMR、IR、クトルを測定し、Macromolecules, 20, 2418 (1987)に記載の解析方法に基づいて求めることができる。ポリブタジエンの1,2-構造含有率は4~30%、好ましくは5~25%、より好ましくは5~20%であり、シス-1,4-構造含有率が65~95%、好ましくは70~95%であり、トランス-1,4-構造含有率が5%以下、好ましくは1.5%以下である。1,2-構造含有率が上記の範囲より小さいと、グラフト率が低下する。また、1,2-構造含有率が上記の範囲より大きいと、ポリブタジエンのガラス転移温度が高くなり、低温衝撃性が低下する。シス-1,4-構造含有率が上記の範囲外であると、耐衝撃性が低くなったり、グラフト率が上がりにくい場合がある。

【0013】

【発明の実施の形態】上記の原料ポリブタジエンは、遷移金属化合物のメタロセン型錯体からなる触媒を用いて共役ジエン化合物を重合させて製造できる。遷移金属化合物のメタロセン型錯体からなる触媒としては、(A)一般式 VRX₃またはRM(O)X₂(式中、Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基又はフルオレニル基を示し、Xは水素、ハロゲン、炭素数1から20の炭化水素基、アルコキシ基又はアミノ基を示す。)で示されるバナジウム化合物、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び/又はアルミニオキサンからなる触媒を用いて、共役ジエン化合物を重合させて製造できる。

【0014】上記の(A)一般式 VRX₃またはRM(O)X₂において、Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基又はフルオレニル基を示す。置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、メチルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチル

シクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

【0015】置換インデニル基の具体例としては、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。以上の中でも、Rとしてはシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、インデニル基、1,2,3-トリメチルインデニル基などが好ましい。

【0016】(A)一般式 VRX₃またはRM(O)X₂において、Xは水素、ハロゲン、炭素数1から20の炭化水素基、アルコキシ基、又はアミノ基を示す。

【0017】ハロゲンの具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0018】炭素数1から20の炭化水素置換基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチルなどの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル、トリル、ナフチル、ベンジルなど芳香族炭化水素基などが挙げられる。さらにトリメチルシリルなどのケイ素原子を含有する炭化水素基も含まれる。

【0019】アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、プロオキシ、ブトキシなどが挙げられる。さらに、アミルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、チオメトキシなどを用いてもよい。

【0020】アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノなどが挙げられる。

【0021】以上の中でも、Xとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましい。

【0022】VRX₃の具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルバナジウムトリクロリド、メチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルバナジウムトリクロリド、インデニルバナジウムトリクロリド、1,2,3-トリメチルインデニルバナジウムトリクロリド、シクロペンタジエニルバナジウムトリ(メトキシド)、ペンタメチルシクロペンタジエニルバナジウムトリ(メトキシド)などが挙げられる。

【0023】RM(O)X₂の具体的な化合物としては、シクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、メチルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、ベンジルシクロペンタジエニルオキソバナジウムジクロライド、(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)オキソバナジウムジクロライドなどが挙げられる。

【0024】(B) 成分のうち、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物を構成する非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ベンタフルオロフェニル)ボレート、「トリス(ベンタフルオロフェニル)、フェニル」ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0025】一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0026】カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ベンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(i-プロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0027】ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0028】該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

【0029】中でも、イオン性化合物としては、トリチルテトラ(ベンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ(フルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。

い。

【0030】イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0031】また、(B) 成分として、アルモキサンを用いてもよい。アルモキサンとしては、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、一般式(-Al(R')_n)O-で示さ： 積状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。(R'は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び/又はアルコキシ基で置換されたものも含む。nは重合度であり、5以上、好ましくは10以上である)。R'として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミニノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0032】トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0033】また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水やジオールなどが挙げられる。

【0034】(A) 成分及び(B) 成分に、さらに(C) 成分として周期律表I 乃至III族元素の有機金属化合物を組合せて共役ジエンの重合を行ってもよい。(C) 成分の添加により重合活性が増大する効果がある。周期律表I 乃至III 族元素の有機金属化合物としては、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。

【0035】具体的な化合物としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリフッ化ホウ素、トリフェニルホウ素などを挙げられる。

【0036】さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物も含まれ

る。また有機金属化合物は、二種類以上併用できる。

【0037】また、(B)成分としてイオン性化合物を用いる場合は、(C)成分として上記のアルモキサンを組み合わせて使用してもよい。

【0038】各触媒成分の配合割合は、各種条件により異なるが、(A)成分のバナジウム化合物と(B)成分のアルミニオキサンとのモル比は、好ましくは1:1～1:1000である。

【0039】(A)成分のバナジウム化合物と(B)成分のイオン性化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1～1:10である。

【0040】(A)成分のバナジウム化合物と(C)成分の有機金属化合物とのモル比は、好ましくは1:0.1～1:1000である。

【0041】触媒成分の添加順序は、特に、制限はない。

【0042】ここで重合すべきブタジエンモノマーとは、全量であっても一部であってもよい。モノマーの一部の場合は、上記の接触混合物を残部のモノマーあるいは残部のモノマー溶液と混合することができる。

【0043】ブタジエンモノマー以外にイソブレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ベンテン-1、4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び/又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

【0044】重合方法は、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、n-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒や、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。また、1,3-ブタジエンそのものを重合溶媒としてもよい。

【0045】重合反応が所定の重合率を達成した後、遷移金属触媒を添加し、反応させることによって変性ポリブタジエンを得ることができる。

【0046】遷移金属触媒における遷移金属化合物としては、チタン化合物、ジルコニウム化合物、バナジウム化合物、クロム化合物、マンガン化合物、鉄化合物、ルテニウム化合物、コバルト化合物、ニッケル化合物、バラジウム化合物、銅化合物、銀化合物、亜鉛化合物など

が挙げられる。中でも、コバルト化合物が特に好ましい。

【0047】本発明の遷移金属触媒は、遷移金属化合物、有機アルミニウム、および水からなる系であることが好ましい。

【0048】遷移金属化合物としては、コバルト化合物が好ましい。コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスマスアセチルアセトネットやトリスアセチルアセトネット、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアリールホスфин錯体、トリアルキルホスфин錯体、ピリジン錯体、ピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

【0049】中でも、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、コバルトのビスマスアセチルアセトネット及びトリスアセチルアセトネットが好ましい。

【0050】有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジメチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジブチルアルミニウムクロライド、ジブチルアルミニウムプロマイド、ジブチルアルミニウムアイオダイドなどのジアルキルアルミニウムハロゲン化物、メチルアルミニウムセスキクロライド、メチルアルミニウムセスキプロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキプロマイドなどのアルキルセスキハロゲン化アルミニウム、メチルアルミニウムジクロライド、メチルアルミニウムジブロマイド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジブロマイド、ブチルアルミニウムジクロライド、ブチルアルミニウムジブロマイドなどのモノアルキルアルミニウムハロゲン化物が挙げられる。これらは単独で用いても、複数を選択して混合して用いても良い。なかでも、ジエチルアルミニウムクロライドが好ましく用いられる。

【0051】本発明の遷移金属触媒において、コバルト化合物の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくはポリブタジエン1モルあたり、遷移金属化合物 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0052】有機アルミニウムの添加量は、所望の分岐

度によって、いかなる範囲の触媒量も使用できるが、好ましくはポリブタジエン1モルあたり、有機アルミニウム $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0053】分岐化反応における水の添加量は、所望の分岐度によって、いかなる範囲でも使用できるが、好ましくは有機アルミニウム化合物1モルあたり、1~5モル以下であり、特に好ましくは1モル以下である。

【0054】所定時間重合を行った後、アルコールなどの停止剤を注入して重合を停止した後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程の後処理を行う。

【0055】上記の変性ポリブタジエンのトルエン溶液粘度($T_{c,p}$)と100°Cにおけるムーニー粘度(M_L_{1+4})の比($T_{c,p}/M_L_{1+4}$)は、好ましくは0.9~3であり、より好ましくは1.2~2.7である。

【0056】また、上記の変性ポリブタジエンのトルエン溶液粘度($T_{c,p}$)は、好ましくは30~300であり、より好ましくは45~200である。

【0057】また、上記の変性ポリブタジエンの100°Cにおけるムーニー粘度(M_L_{1+4})は、10~200が好ましく、25~100が特に好ましい。

【0058】また、上記の変性ポリブタジエンのコールドフロー速度(CF)が20未満が好ましく、15未満が特に好ましい。

【0059】本発明のポリスチレン系樹脂組成物で用いられるスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 p -メチルスチレンなどが挙げられる。中でも、スチレンが好適に用いられる。

【0060】本発明のポリスチレン系樹脂組成物で用いられる不飽和ニトリル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、スマロニトリルなどが挙げられる。中でも、アクリロニトリルが好適に用いられる。

【0061】ポリスチレン系樹脂組成物のスチレン系単量体と不飽和ニトリル系単量体との重量割合は、スチレン系単量体/不飽和ニトリル系単量体=80/20~60/40重量%の範囲である。スチレン系単量体、不飽和ニトリル単量体の他に、 α 、 β -不飽和環状イミドとその誘導体、例えば、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-テトラブチルマレイミド、N-ラウロイルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(p-クロロフェニル)マレイミド、N-(p-ブロモフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。また、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、アクリル酸、無水マレイン酸などのビニル系単量体を共重合成分として少量含んでもよい。

【0062】ゴム状重合体としては、上記の変性ポリブタジエンを用いる。

【0063】ポリスチレン系樹脂組成物は、上記の各成分を用いて常法に従ってグラフト共重合により製造することができる。スチレン系単量体、不飽和ニトリル単量体およびゴム状重合体を乳化重合して得られるものであり、ゴム状重合体の数平均粒子径が0.3~1.2μm、ゴム状重合体が30~50重量%、遊離のスチレン・不飽和ニトリル共重合体の重量平均分子量が50,000~100,000、グラフトされたスチレン・不飽和ニトリル共重合体の重量平均分子量が60,000~120,000のものが通常得られる。

【0064】乳化重合は、以下の方法で行うことができる。すなわち、水とゴムラテックスを仕込み、60°Cに昇温した後、レドックス系開始剤、例えば、ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄、クメンハイドロバーオキサイドを添加し、スチレン系単量体と不飽和ニトリル単量体と連鎖移動剤セードデシルメルカプタンと混合溶媒を徐々に添加し最終的に150分かけて乳化重合をすることができる。重合終了後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて凝固をし、洗浄、脱水、乾燥してポリスチレン系樹脂組成物(グラフトゴム)を得ることができる。

【0065】上記のゴムラテックスは、以下の方法で製造できる。ポリブタジエンゴムを適当な溶剤に溶かし、これに乳化剤を添加し、多価アルコールを添加する。この場合、溶剤としては、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式炭化水素を用いることができる。乳化剤としては、例えば、オレイン酸カリウム、不均化ロジン酸カリウムなどのアニオン界面活性剤を用いることができる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリンなどを用いることができる。乳化剤の量はポリブタジエンに対して、1~10重量部とすることが好ましい。ポリブタジエンを乳化させたのち、溶剤を留去することにより、粒径0.2~1μm程度のラテックスを得ることができる。

【0066】本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、スチレン・不飽和ニトリル共重合体(SAN)と混合することにより、ゴム強化スチレン系樹脂組成物(ABSポリマー)を得ることができる。ABSポリマー中のゴム状重合体の含有量は、好ましくは10~40重量%、より好ましくは20~40重量%であり、グラフトゴム含有量は25~70重量%、より好ましくは30~60重量%である。

【0067】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】ミクロ構造は、赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス740cm⁻¹、トランス967cm⁻¹、ビニル910cm⁻¹の吸収強度比からミクロ構造を算出した。

【0069】固有粘度([η])は、トルエン溶液を使

用して、30°Cで測定した。

【0070】トルエン溶液粘度(TcP)は、ポリマー2.28gをトルエン50mLに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計No.400を使用して、25°Cで測定した。

【0071】ムーニー粘度(ML₁₊₄、100°C)は、JIS6500に準じて測定した。

【0072】コーカシティー速度(CF)は、得られたポリマーを50gに減じ、直角の1mmのガラス管で180mm²/gの条件下、1分間吸引し、吸い込まれたポリマー重量を測定するにたり、1分間当たり吸引されたポリマー量をCFとした。

【0073】(オートクレーブによる製造例1) 内容量50Lのオートクレーブ内筒を水槽換り、シクロヘキサン9L及び1,3-フタリエーティーを仕込んだ。次いで、20°C、1気圧の水素ガス50mLを注入した。次いで、トリメチルアルミニウムとトリノルマルミニウムの混合物を原料として用いて調製されたアルモキサン(MMAO)のトルエン溶液(濃度: MMAO 5mmol/L トルエン 1mL)を60mL、シクロヘンフュニリハナジウムトリクロリド(CVCTB)のトルエン溶液(濃度: CVCTB 0.05mmol/L トルエン 1mL)を5mL加え、重合温度40°Cで60分間重合を行った。重合後、未反応のアクリルタジエンをオートクレーブから放出し、化防止剤を添加した。重合液をエタノールに投入しポリマーを沈殿させ、洗浄、17過、乾燥して、PBD1を得た。

【0074】さらに、PBD1を、変性させた。重合温度40°Cで30分間重合を行った後、さらに、水を300mg/L含むトルエン53.2mL、ジエチルアルミニウムクロライド(DEAC)1mol/Lのトルエン溶液50.6mL、オクチル酸コバルト(Co(Oct)₂)5mmol/Lのトルエン溶液25.3mLを加えて40°Cで10分間反応させた。反応後、2,6-ジセーブチル-*p*-クレゾールを含有するエタノールを注入して反応を停止させた後、溶媒を蒸発させ乾燥した。収率は、1090gであった。

【0075】得られた変性ポリブタジエンの特性は、シス-1,4構造が87.8%、トランス-1,4-構造が0.8%、1,2-構造が11.1%であり、[η]は2.3、ML₁₊₄は11.8であり、TcPは106.0、TcP/ML₁₊₄は2.5であった。この変性ポリブタジエンのコールドフローは14.7であった。

【0076】(ポリブタジエンの製造例2) 製造例1のPBD1を用い、重合後に添加する含水トルエン(300mg/L)を106.5mLとした他は実施例1と同様の操作を行った。表1、2に重合結果を示した。

【0077】(ポリブタジエンの製造例3) 重合後に添加する含水トルエン(300mg/L)の代わりに、水

63.4μLを加えた他は実施例1と同様の操作を行った。表1、2に重合結果を示した。

【0078】(参考例1～3)

(ラテックス(LT 1～3)の製造) 上記の製造例1～3で得られたポリブタジエンを用いた。まず、ポリブタジエン1000gをn-ヘキサン5Lに溶かし、オレイン酸50g添加し、完全に溶解した。別に、水700部に水酸化カリウム0.9部溶解した水溶液に、60°Cに保ち、これに先に調製した上記ポリブタジエンの溶液を除々に加えて乳化した後、ホモミキサーで攪拌した。ついで、溶剤と水の一部を留去して粒径0.4～0.6μmのラテックスを得た。このラテックスにジビニルベンゼン1.5部、ジ-t-ブチルバーオキシトリメチルシクロヘキサン1.0部を添加して、120°Cで1時間反応させてポリブタジエン含有架橋ラテックス(LT 1～3)を調製した。

【0079】(グラフトゴム(GN1～3)の製造) 上記のゴムラテックス(LT 1～3)70部、水200部、水酸化ナトリウム0.01部、ピロリン酸ナトリウム0.9部、硫酸第一鉄0.02部、アクリロニトリル9部、スチレン21部、クメンハイドロバーオキサイド1.0部、オレイン酸ナトリウム1.0部を仕込み乳化重合を行った。重合温度は80°Cで一定温度とした。重合後、酸化防止剤を添加し、硫酸にて、固体分の析出を行い、洗浄、脱水、乾燥を経て、グラフトゴム(G1～3)を得た。グラフト率を測定し結果を表3に示した。

【0080】グラフト率の測定方法：グラフトゴムを重合する際に仕込んだゴムの量とアクリロニトリル単量体とスチレン単量体の重合率からグラフトゴムのゴム含量を重量% (a) で求め、グラフトゴム1gを50mLのテトラヒドロフランに溶解した後に遠心分離器を用いて不溶分を求める、その重量% (b) を用いて次式により計算した。

$$\text{グラフト率} (\%) = [(b) - (a)] \times 100 / (a)$$

すなわち、グラフト率はグラフトゴムのゴム重合体100重量部にグラフトしているスチレン-不飽和ニトリル共重合体の重量部と同じである。

【0081】(スチレン-不飽和ニトリル共重合体(SAN)の製造) オートクレーブ内を十分に窒素で置換した後、スチレン単量体60部、アクリロニトリル単量体30部、蒸留水120部、界面活性剤アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.003部、懸濁安定剤磷酸カルシウム0.6部、有機過酸化物ベンゾイルバーオキサイド0.7部を仕込み、350rpmの割合で攪拌しつつ内温を80°Cまで昇温し、この温度で9時間重合させた。次いで、2.5時間を要して内温を120°C昇温し、この温度で3時間反応させた。得られたスラリーを洗浄し、乾燥した。

【0082】(実施例1～3) 参照例1～3のグラフトゴム(GN1～3)30重量部とSAN70重量部を200°Cで二軸押出機によりブレンドしてペレットにした。得られた

サンプルを型締力 100トンの射出成形機により 230°Cで成形した。下記の物性を測定し、表3に示した。

ノッチ付アイゾット衝撃値: ASTMD-256に準じた。厚みは1/8インチで行い、測定温度は23°Cと-30°Cの条件で測定した。

曲げ弾性率：ASTMD-790 に準じた。

成形性：流动長で表した。スパイラル型流路厚み1 mmの金型を用い、射出温度240°C、射出圧力150 MPaで測定した。 L =長さ (mm)、 T =厚み (mm)。

【0083】(比較例1)ブタジエンPBD1からグラフトゴムを製造し、実施例1と同様にしてブレンドし、組成物の機械的性質を測定した。結果を表3に示す。

【0084】(比較例2) (ハイスピロブタジエンの乳化及びグラフトゴムの製造例とブレンド)

ハイシスボリブタジエン（宇部興産社製 UBEPOLE 13HB）を参考例と同様に乳化し、ラテックスを架橋し、同

トゴムと内臓を乳化し、ソニアブと共調し、同様にグラフト重合を行い、グラフトゴムを得た。グラフトゴムとSANを実施例と同様の組成にてブレンドし、ヘ

ANSWER

レットを得た。さらに射出成形し耐衝撃値、曲げ弾性率及び成形性を測定し、表3にまとめて示した。

【0085】(比較例3) (乳化重合ポリブタジエンの
グラフト重合の製造例とブレンド)

攪拌機を備えた 5L のオートクレーブを、窒素で十分置換した後、蒸留水 3 L と界面活性剤オレイン酸カリウム 1 部、懸濁安定剤磷酸カルシウム 0.6 部を入れ、ブタジエンを 1000g (100 重量部) 仕込んだ。過硫酸カリウム 2.5 部を仕込み、450ppm の攪拌しつつ内温を 50°C まで昇温し、この温度で 9 時間重合させた。重合後、酸化防止剤を添加した。得られたポリブタジエンラテックスを架橋し、参考例 1 と同様にしてグラフトゴムを製造した。グラフト率を表 3 に示す。さらに、得られたグラフトゴムと SAN と同様の組成でブレンドし、ペレットを得た。さらに射出成形し耐衝撃値、曲げ弾性率及び成形性を測定した。結果を表 3 に示した。

[0086]

【表1】

	ミクロ構造			[η]	Tcp	ML ₁₊₄	Tcp/ML ₁₊₄	CF mg/min
	シス	トランス	1,2-					
PBD1	87.6	1.3	11.1	2.30	105.4	35.1	3.0	28.2
製造例1	87.8	0.8	11.4	2.31	107.0	40.8	2.6	14.7
製造例2	87.8	0.9	11.3	2.25	96.4	40.5	2.4	14.9
製造例3	87.6	1.2	11.2	2.40	118.7	55.9	2.1	3.9

〔0087〕

【表2】

	グラフトゴム	グラフト率 (%)	配合割合(重量%)	
			グラフトゴム	SAN
実施例				
1	GN1	46	30	70
2	GN2	49	30	70
3	GN3	54	30	70
比較例			30	70
1	PBD1	45	30	70
2	ハイシスPBD	33	30	70
3	乳化重合PBD	40	30	70

[0088]

【表3】

	ノック付きアイソット衝撃値 (mJ/m)		曲げ弾性率 GPa	曲げ強度 MPa	成形性 L/T (mm/mm)
	23°C	-30°C			
実施例					
1	112	60		2.0	67.0
2	116	61		2.1	69.0
3	115	59		2.0	71.0
比較例					
1	106	58		2.0	66.0
2	59	23		1.9	53.0
3	69	37		2.1	62.0

[0089]

【発明の効果】本発明は耐衝撃性と弾性率が高く、か

つ、貯蔵性と運搬性にも優れたポリブタジエンを用いることにより、バランスの良いポリスチレン系樹脂組成物

を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J026 AA68 AC36 BA04 BB03 BB04
DA01 DA02 DA17 DB04 GA01
4J100 AS02P CA01 CA03 EA05
HA49 HC27 HC84 HC88 HE05
HE14 HE17 HE41 HG08

THIS PAGE BLANK (USPTO)